

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 678.029:678

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

**И. И. ЗЛОТНИКОВ, П. А. ХИЛО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого,  
Республика Беларусь*

**В. М. ШАПОВАЛОВ**

*Государственное научное учреждение «Институт  
механики металлополимерных систем имени В. А. Белого»,  
г. Гомель, Республика Беларусь*

#### Введение

Уникальные свойства ультрадисперсных (УД) систем открывают исключительные по своему значению перспективы их применения в различных областях науки, техники и промышленности. Анализ физико-химических свойств диспергированных веществ показывает, что существенные изменения их свойств происходят при уменьшении размеров частиц до 100 нм и менее, когда они начинают проявлять качества, характерные для макромолекул. У наноразмерных частиц доля поверхностных атомов может достигать до десятков процентов, и разделение свойств вещества в таком состоянии на объемные и поверхностные начинает терять смысл. Появление подобных качеств с точки зрения зонной теории твердого тела связано с возникновением поверхностных состояний электронов, которое вызвано нарушением периодичности потенциала взаимодействия при переходе от регулярного объема кристалла к его поверхности. Общим свойством УД порошков является наличие избытка поверхностной энергии, стремясь уменьшить которую они самопроизвольно агрегируются и объединяются в более крупные ассоциации и структуры. Это создает большие технологические трудности при создании новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) с использованием УД наполнителей и модификаторов, затрудняет формирование заданной структуры композитов и прогнозирование свойств получаемых материалов.

Все вышесказанное в полной мере относится и к УД аморфному диоксиду кремния ( $\text{SiO}_2$ ), широко применяемому при изготовлении ПКМ, а также во многих других отраслях. Промышленный процесс получения аморфного диоксида кремния состоит из приготовления водного золя кремниевой кислоты, его поликонденсации, промывки и сушки [1]. Золь кремниевой кислоты получают путем нейтрализации водных растворов силиката натрия минеральными кислотами. Первой стадией этого процесса является образование истинного раствора кремниевой кислоты, которая затем полимеризуется с образованием плотных шарообразных первичных частиц (глобул) аморфного диоксида кремния размером 2–3 нм, построенных из кремнекислородных тетраэдров. Первичные частицы беспорядочно агрегируются в ассоциации глобулярной и фибриллярной формы размером до 50 нм, которые в свою очередь образуют более крупные ассоциации размером 3–5 мкм, из которых и формируется порис-

тая структурная решетка  $\text{SiO}_2$  при последующем удалении воды. Поэтому непосредственное использование промышленного диоксида кремния не позволяет получать наноструктурные ПКМ с равномерным распределением частиц  $\text{SiO}_2$  в объеме материала.

В настоящее время известен ряд методов получения  $\text{SiO}_2$ -содержащих полимерных нанокомпозитов с равномерным распределением наночастиц наполнителя. Например, при кислотном гидролизе с одновременной конденсацией полиэфирсульфонов и тетраэтоксисилана между неорганическими и полимерными составляющими происходит глубокое химическое взаимодействие: полиэфирсульфоновые цепи сшиты звеньями  $-\text{SiO}_2-$ , конденсация которых приводит к формированию наночастиц диоксида кремния [2]. Золь-гель методом, исходя из  $\text{SiO}_2$  и сополимера метилметакрилата с 3-(триметоксисилил) пропилметакрилатом, получены гибридные материалы с содержанием неорганического компонента 23–99 об. % [3]. Полиамидные композиционные материалы, включающие наноразмерные частицы  $\text{SiO}_2$ , обладают высокой механической прочностью благодаря способности формировать трехмерные неорганические сетки. На основе полиамид-полисилоксановых композитов получены гибридные нанокомпозиты, содержащие 32–70 % гомогенно диспергированного  $\text{SiO}_2$  с размерами частиц 0,507 нм [4]. Композиции полиамид- $\text{SiO}_2$  были получены суспендируя при высокой температуре наночастицы  $\text{SiO}_2$  в полимеризующемся  $\epsilon$ -капроамиде [5].

Общим недостатком рассмотренных выше наноструктурных силикаторганических материалов является их высокая стоимость, обусловленная высокой стоимостью исходных компонентов – источников УД диоксида кремния. В то же время, как отмечалось выше, дешевым и практически неограниченным источником ультра- и нанодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  является промышленный диоксид кремния.

Одним из наиболее эффективных способов, позволяющих направленно изменять поверхностные свойства УД порошков, является адсорбционное модифицирование их поверхности. При использовании в качестве модификаторов поверхностно-активных веществ различной химической природы удастся регулировать поверхностную энергию УД наполнителей, предотвращать возникновение коагуляционных контактов между частицами, разрушать агрегаты в исходных порошках, получать седиментационно устойчивые гетерогенные системы.

Целью работы является разработка простых и эффективных способов адсорбционного модифицирования УД частиц диоксида кремния, исследование свойств полученных частиц и изучение эффективности их использования в качестве активных наполнителей ПКМ.

#### **Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследования были выбраны: полученный лабораторным путем свежесозданный аморфный диоксид кремния (гидрогель) и промышленный диоксид кремния марки «Ковелос». Гидрогель диоксида кремния получали путем коагуляции 10%-го раствора натриевого жидкого стекла раствором серной кислоты в количестве, необходимом для получения нейтральной реакции. Перед модифицированием гидрогель сушили до содержания влаги не более 1 мас. %.

Для снижения поверхностной энергии частиц проводили их адсорбционное модифицирование (гидрофобизацию) промышленно выпускаемыми кремнийорганическими жидкостями: полигидросилоксан марки 136-41, этилсиликонат натрия и фенилсиликонат натрия. Эффективность модифицирования поверхности частиц УД диоксида кремния оценивали по изменению их гидрофобности по ГОСТ Р 52129 и насыпной плотности по ГОСТ 9758. Согласно ГОСТ Р 52129 навеску исследуемого порошка высыпают на поверхность дистиллированной воды, налитой в сосуд, и наблюдают за его

седиментацией. Через 24 ч определяют процентное количество порошка, погружившегося на дно сосуда, которое и принимают за степень гидрофобности. Порошок считается полностью гидрофобным, если за 24 ч он полностью не осядет на дно, а останется на поверхности воды. Размер УД частиц используемых дисперсных порошков определяли на лазерном анализаторе размеров частиц Nanotrac 253 (США).

Модифицирование поверхности частиц  $\text{SiO}_2$  проводили следующим образом. В навеску диоксида кремния добавляли кремнийорганические жидкости из выбранного ряда, варьируя соотношение компонентов по массе. После интенсивного перемешивания в высокоскоростной мешалке модифицированный порошок диоксида кремния извлекали для исследования.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Методом седиментации было определено влияние содержания выбранных кремнийорганических жидкостей на степень гидрофобности поверхности частиц диоксида кремния. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что наибольший эффект гидрофобизации в исследуемых образцах достигается при их обработке полигидросилоксаном и этилсиликонатом натрия в количестве 5–6 мас. %. В этом случае происходит максимальное образование (не менее 99 мас. %) гидрофобных частиц. Дальнейшее увеличение процентного содержания кремнийорганических жидкостей не дает лучшего эффекта. При использовании фенилсиликоната натрия максимальный эффект гидрофобизации достигается в интервале 9–10 мас. %, в котором количество гидрофобных частиц  $\text{SiO}_2$  не превышает 60 %, поэтому для дальнейших исследований раствор фенилсиликоната натрия не использовали.

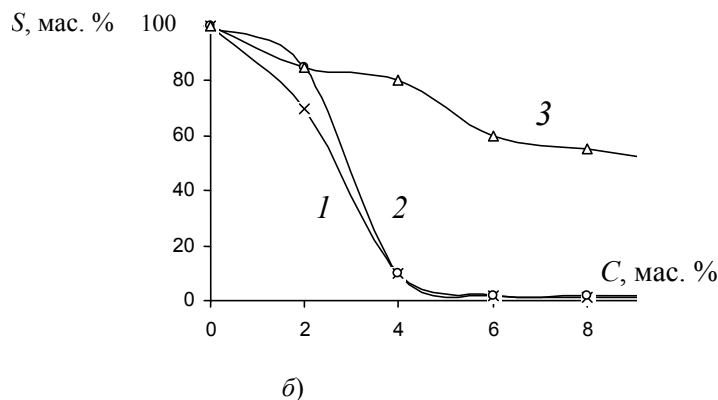
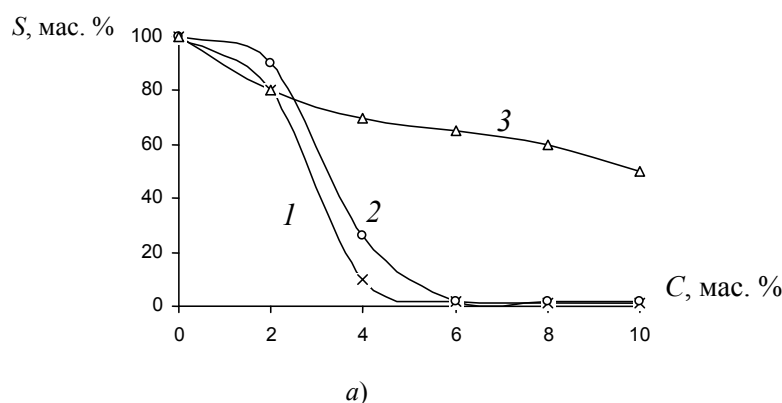


Рис. 1. Влияние содержания гидрофобизатора  $C$  на седиментацию частиц  $S$  диоксида кремния марки «Ковелос» (а) и гидрогеля диоксида кремния (б): 1 – полигидросилоксан; 2 – этилсиликонат натрия; 3 – фенилсиликонат натрия

Для оптимизации процесса модифицирования было проведено определение влияния времени смешивания диоксида кремния «Ковелос» и гидрогеля диоксида кремния с гидрофобизирующей жидкостью для получения максимального эффекта гидрофобизации. Результаты проведенных экспериментов приведены на рис. 2.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 2, показывает, что оптимальное время смешивания для исследуемых порошков составляет 120–140 с, так как в данном случае наблюдается максимальный эффект гидрофобизации (количество гидрофобных частиц  $\text{SiO}_2$  составляет не менее 99 %). При увеличении времени смешивания дополнительного положительного эффекта не наблюдается. Принципиального различия в протекании процесса адсорбционного модифицирования диоксида кремния марки «Ковелос» и свежееосажденного диоксида кремния не наблюдается. Следует отметить, что при модифицировании полигидросилоксаном процесс гидрофобизации протекает быстрее, но конечный результат оказывается одинаковым.

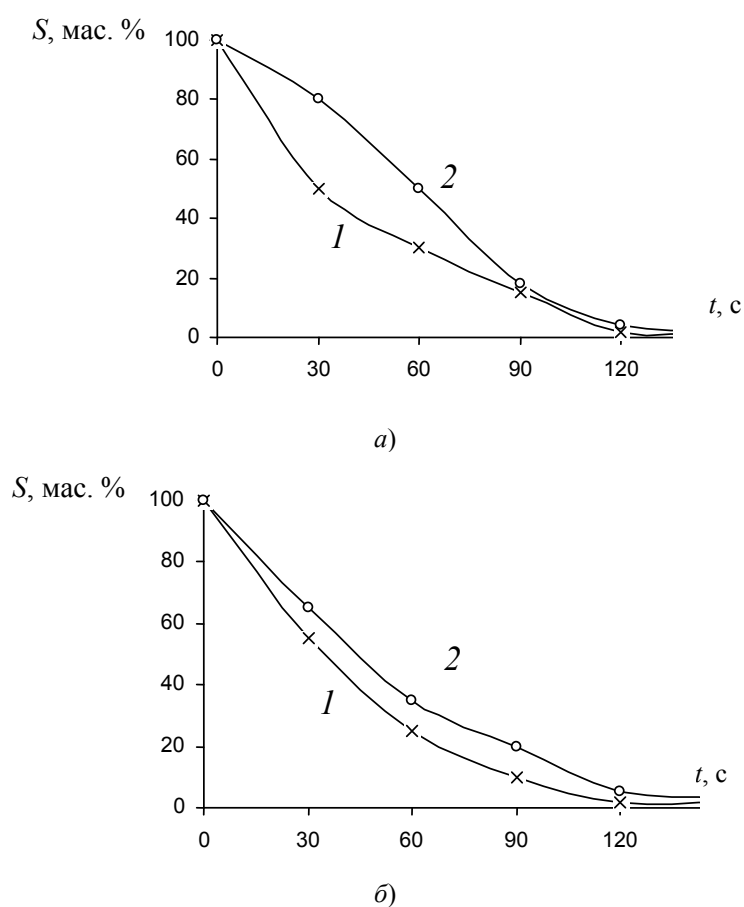


Рис. 2. Влияние времени смешивания  $t$  на седиментацию  $S$  частиц диоксида кремния марки «Ковелос» (а) и гидрогеля диоксида кремния (б):  
1 – полигидросилоксан; 2 – этилсиликонат натрия

Свойства полученных гидрофобизированных порошков аморфного диоксида кремния марки «Ковелос» и гидрогеля диоксида кремния приведены в таблице (содержание гидрофобизатора в обоих случаях составляло 5 мас. %).

Из таблицы видно, что наиболее эффективным гидрофобизатором как для промышленного диоксида кремния марки «Ковелос», так и для свежееосажденного гидрогеля является полигидросилоксан. Модифицированные им порошки характеризуются низкой насыпной плотностью (30–40 г/л), низкой размерностью (2,0–2,5 мкм) и высо-

кой степенью гидрофобности поверхности (99–99,5 %). Снижение насыпной плотности и размера частиц, а также повышение гидрофобности полученного порошка  $\text{SiO}_2$  связано с тем, что во время интенсивного смешивания компонентов смеси создаются предпосылки для хеомадсорбционного взаимодействия силанольных ОН-групп, всегда присутствующих на поверхности частиц диоксида кремния, с функциональными ОН-группами полигидросилоксана или этилсиликоната натрия или их межмолекулярного взаимодействия с образованием водородных связей. Эти процессы приводят к образованию на поверхности частиц  $\text{SiO}_2$  мультимолекулярных гидрофобных слоев кремнийорганических соединений, прочно связанных с поверхностью.

#### Свойства УД порошков диоксида кремния

Образец	Насыпная плотность, г/л	Размер частиц, мкм	Степень гидрофобности, %
Диоксид кремния «Ковелос», исходный	140–150	40–50	0
Диоксид кремния «Ковелос» + полигидросилоксан	35–40	2,3–2,5	99
Диоксид кремния «Ковелос» + этилсиликонат натрия	120–130	40–50	99
Гидрогель диоксида кремния исходный	80–100	40–50	0
Гидрогеля диоксида кремния + полигидросилоксан	30–40	20–25	99,5
Гидрогеля диоксида кремния + этилсиликонат натрия	100–130	30–40	98

Для оценки эффективности использования модифицированных порошков диоксида кремния в качестве наполнителей полимерных материалов их вводили в полиамид 6 (ПА6). Опытные композиционные материалы получали путем механического смешения компонентов. Образцы для исследования изготавливали методом экструзии на экструзиографе «НААКЕ». Полученные образцы были испытаны на комплекс физико-механических свойств на комплексе «INSTRON» по стандартной методике.

На рис. 3 приведена зависимость разрушающего напряжения при растяжении образцов ПА6 от содержания диоксида кремния марки «Ковелос», а также типа применяемого гидрофобизатора.

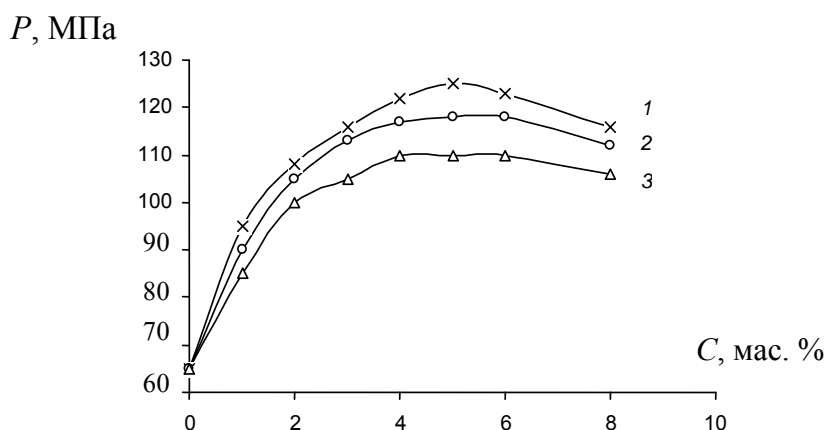


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ПА6 от содержания диоксида кремния марки «Ковелос»:

1 – модифицированного полигидросилоксаном; 2 – модифицированного этилсиликонатом натрия; 3 – исходного

Как следует из приведенных данных, модифицирование частиц  $\text{SiO}_2$  полигидросилоксаном способствует наибольшему увеличению механической прочности ПА6. При этом наблюдается значительное увеличение разрушающего напряжения при растяжении уже при малых концентрациях наполнителя. Более заметное повышение механической прочности при использовании модифицированного диоксида кремния можно объяснить протеканием химического взаимодействия между наполнителем и полимером в процессе переработки при высокой температуре, а также более равномерным распределением частиц гидрофобизированного диоксида кремния внутри полимерной матрицы за счет снижения его склонности к агломерированию. Уменьшение участков агломерированных частиц в композиционном материале происходит вследствие снижения электростатического притяжения между гидрофобизированными частицами частиц  $\text{SiO}_2$ .

### Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований найдены наиболее эффективные гидрофобизаторы УД частиц диоксида кремния из числа недефицитных, промышленно выпускаемых кремнийорганических соединений (полигидросилоксан и этилсиликонат натрия), обеспечивающих снижение поверхностной энергии частиц и их склонности к агломерированию. Определены оптимальные концентрации модификаторов (5–6 мас. %) и время проведения адсорбционного модифицирования УД частиц диоксида кремния (120–140 с), обеспечивающих максимальный эффект гидрофобизации (количество гидрофобных частиц составляет не менее 99 %). Определены свойства полученных гидрофобизированных УД порошков диоксида кремния (насыпная плотность, размер частиц, степень гидрофобности). Проведена оценка эффективности использования модифицированных порошков диоксида кремния в качестве наполнителей полимерных материалов. Установлено, что введение модифицированного полигидросилоксаном диоксида кремния в полиамид 6 в количестве 4–5 мас. % увеличивает его механическую прочность более чем на 20 % по сравнению с немодифицированным диоксидом кремния. Повышение механической прочности объясняется как протеканием химического взаимодействия между частицами  $\text{SiO}_2$  и полимером в процессе переработки при высокой температуре, так и более равномерным распределением частиц модифицированного диоксида кремния внутри полимерной матрицы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T14MC-019).*

### Литература

1. Неймарк, И. Е. Силикагель, его свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – К. : Наук. думка. – 1973. – 202 с.
2. Сумм, Б. Д. Объекты и методы коллоидной химии и нанохимии / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 995–1008.
3. Остроухова, Л. А. Золь-гель полимеризация силанизированных мономеров / Л. А. Остроухова, Э. Н. Дерягина, Н. А. Корчевин // Журн. орган. химии. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 354–358.
4. Кортелов, Г. В. Синтез предкерамических элементоорганических полимеров при взаимодействии алкоксидов титана и циркония с соединениями силозановой природы / Г. В. Кортелов, М. Ю. Митрофанов, Е. А. Грузинова // Журн. приклад. химии. – 1999. – Т. 72, № 5. – С. 488–493.
5. Русавская, Н. В. Полимеризация  $\varepsilon$ -капроамида в присутствии дисперсного  $\text{SiO}_2$  / Н. В. Русавская, Н. А. Корчевин, Э. Н. Сухомазова // Журн. орган. химии. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 359–362.

*Получено 10.11.2014 г.*